

СЛОБОДЮК АРСЕНИЙ БОРИСОВИЧ

ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ β -PbF₂ И ФТОРОЦИРКОНАТАХ
СО СМЕШАННОЙ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель доктор химических наук
Кавун Валерий Яковлевич
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, зав. лабораторией химической радиоспектроскопии)

Официальные оппоненты доктор химических наук
Медков Михаил Азарьевич
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, зав. лабораторией переработки минерального сырья)

доктор физико-математических наук
Мороз Николай Клавдиевич
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии СО РАН, ведущий научный сотрудник)

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Защита состоится 26 декабря 2013 г в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, Владивосток, проспект Столетия Владивостока, 159.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан 22 ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

Актуальность темы. В последние 20-30 лет изучение быстрой диффузии ионов в твердом теле выделилось в динамично развивающееся направление научных исследований – ионику твердого тела. Повышенный интерес к твердым электролитам, суперионным проводникам обусловлен их использованием при конструировании химических источников энергии, сенсоров, инъекционных ключей, элементов памяти, электрохромных и других устройств. Важнейшими характеристиками твердого электролита являются природа и знак заряда мобильного иона, значения ионной электропроводности и термическая стабильность в заданном интервале температур, химический состав, определяющий возможность протекания электродных реакций. Известные твердотельные источники тока с фтор-ионным электролитом обладают высокой энергоемкостью, однако достигнутые разрядные токи недостаточны для большинства практических применений и требуют поиска твердых электролитов с более высокой электропроводностью.

Перспективными суперионными проводниками являются твердые растворы (ТР) на основе дифторида свинца. Известные твердые электролиты на основе фтороцирконатов уступают дифториду свинца в отношении термической стабильности и величин электропроводности, однако отличаются более разнообразным и сложным термическим поведением и механизмами ионного переноса, что может оказаться полезным при использовании фтороцирконатов в составе электрохимических устройств.

Методами импедансной спектроскопии, РСА, нейтронографии исследовано значительное число твердых растворов на основе дифторида свинца. Величина электропроводности при изоморфном замещении, как правило, существенно изменяется, что связывается, прежде всего, с типом образующихся дефектов, различным зарядом и поляризуемостью допирующих элементов, однако достаточной ясности в вопросе о том, какой из факторов является главным,

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ: БПП – теория Бломбергена-Перселла-Паунда, ДТА – дифференциально-термический анализ, РСА – рентгеноструктурный анализ, ТР – твердый раствор, ХС – химический сдвиг, ЯМР ВМУ – ядерный магнитный резонанс с вращением образца под магическим углом.

не достигнуто. Влияние изоморфного замещения на ионную подвижность во фтороцирконатах изучено еще в меньшей степени. В этой связи актуальным является проведение систематических исследований ионпроводящих твердых растворов с применением метода ЯМР, определение локальной структуры в окружении примесных ионов, видов ионных движений и их энергии активации.

Целью работы являлось выявление взаимосвязи между составом, строением, характером ионных движений и ионной проводимостью в твердых растворах на основе дифторида свинца, допированного фторидами металлов I – IV группы, и фтороцирконатах $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{ZrF}_6$, $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{A}_x\text{ZrF}_7$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) с изоморфным замещением в катионной подрешетке.

Для выполнения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- получить новые экспериментальные данные, касающиеся ионной подвижности в твердых растворах дифторида свинца, допированного 5-10 мол.% фторида металла I – IV группы Периодической системы;

- установить факторы, определяющие характер и активационные параметры внутренних движений в этих соединениях;

- определить виды ионных движений, оценить их энергию активации и найти корреляции между составом, строением и транспортными свойствами в твердых растворах на основе комплексных фторидов циркония с изовалентным замещением катионов;

- оценить степень влияния изоморфного замещения в катионной подрешетке этих соединений на параметры химической связи в комплексном анионе.

Научная новизна работы:

- впервые получены данные ЯМР в широком температурном интервале для ряда твердых растворов дифторида свинца с 5-10 мол.% фторида металла I – IV группы, исследованы их электрофизические свойства. Установлена связь между природой допирующего металла и энергией активации ионных движений. Для некоторых твердых растворов уточнены области гомогенности;

– предложен механизм анионной диффузии в кубических твердых растворах фторида свинца с фторидами трехвалентных металлов и циркония;

– впервые исследованы диффузионные свойства твердых растворов $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x \leq 2$ и $0 \leq x \leq 0,3$ для орторомбической и тригональной модификации соответственно). Выявлены корреляции между составом, кристаллической структурой, видом ионных движений, ионпроводящими свойствами этих соединений;

– впервые изучено влияние состава катионной подрешетки на структуру, динамические свойства, температуры фазовых переходов в твердых растворах $(\text{NH}_4)_x\text{A}_{3-x}\text{ZrF}_7$ ($0 \leq x \leq 3$, $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$).

Практическая значимость работы определяется следующим:

– рассмотренные в работе нестехиометрические соединения с улучшенной ионной электропроводностью могут быть использованы при создании химических источников тока и других твердотельных электрохимических устройств;

– выявленные закономерности, определяющие характер ионных движений и величину ионной электропроводности рассмотренных твердых растворов, могут быть распространены на другие системы и соединения и способствовать поиску новых суперионных проводников;

– полученные спектры ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при изучении стекол, содержащих фториды циркония и свинца;

На защиту выносятся:

– зависимость транспортных свойств твердых растворов $\text{PbF}_2\text{--MF}_n$ ($n = 1 - 4$), в том числе впервые полученных в системах $\text{PbF}_2\text{--RbF}$, $\text{PbF}_2\text{--CsF}$, $\text{PbF}_2\text{--LiF}$, от природы металла-допанта;

– механизм анионной диффузии в твердых растворах кубической модификации фторида свинца с фторидами трехвалентных металлов и циркония;

– закономерности влияния состава катионной подрешетки на величину электропроводности, температуру перехода в суперионное состояние и хими-

ческие сдвиги ЯМР ^{19}F в гекса- и гептафтороцирконатах аммония с изоморфным замещением в катионной подрешетке $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{A}_x\text{ZrF}_6$, $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{A}_x\text{ZrF}_7$, $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$).

Достоверность полученных результатов обеспечена сопоставлением экспериментальных данных, полученных при помощи взаимодополняющих методов исследования: ЯМР, импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной с использованием РФА, РСА и ИК-спектроскопии. Температурные границы существования фаз контролировались методами ДТА и ЯМР. При обработке полученных данных использовались методы математической статистики.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

Полнота опубликования результатов. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: 7-м и 8-м Международных совещаниях "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2004 и 2006; International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", Saint-Petersburg, Russia, 2004, 2005; Зимней молодежной школе–конференции «Магнитный резонанс и его приложения», С.-Петербург, 2004; IV Всероссийской конференции «Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях», Казань, 2005; 7th International Conference of Solid State Chemistry (SSC 2006), Pardubice, Czech Republic, 2006; 15th European Symposium on Fluorine Chemistry, Prague, Czech Republic, 2007; 16th International Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, 2007; 1-ой Всерос. науч. конфер. «Методы

исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2009.

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в числе которых 10 статей в центральных отечественных журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в трудах международной конференции «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела – 2006», 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по теме «Синтез и исследование строения вещества и материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе перспективных для морских технологий и техники». Работа поддержана грантами РФФИ: «Экспериментальное и теоретическое исследование природы и особенностей механизма ионной и суперионной проводимости в кристаллических фторидах элементов III–VI групп», № 02–03–32543; «Транспортные свойства, строение и суперионная проводимость в новых комплексных фторидах (оксофторидах) олова(II), свинца(II), циркония и сурьмы(III) и композиционных материалах на их основе», № 05-03-33298; «Строение, транспортные и оптические свойства кристаллических и стеклообразных фторидов с высокой поляризующей способностью катионов», № 08-03-00355.

Личный вклад автора состоял в планировании и проведении экспериментов ЯМР ^{19}F , ^{207}Pb , ^{27}Al , $T_1(^{19}\text{F})$, расчетов параметров спектров ЯМР, моделирования температурных зависимостей ширины линии ЯМР и спинрешеточной релаксации. Автором были проанализированы литературные данные по теме диссертации, обработаны и обобщены полученные результаты, подготовлены статьи, материалы конференций.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 187 страницах, включает 66 рисунков, 15 таблиц и имеет список цитируемой литературы из 204 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении проведено обоснование выбора темы диссертации, определены объекты исследования, показана научная актуальность, новизна, практическая значимость результатов работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассмотрены особенности строения, дефектная структура, области гомогенности, ионная электропроводность и спектры ЯМР твердых растворов на основе β - PbF_2 . Последние являются перспективными фторидными твердыми электролитами, обладающими высокой электропроводностью при температуре намного ниже температуры плавления. Способность β - PbF_2 образовывать твердые растворы со множеством фторидов делает его также удобным модельным объектом для изучения влияния природы легирующего элемента на электропроводность ионного соединения. Фтороцирконат цепочечного строения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ обладает смешанной анионно-катионной проводимостью, что может оказаться существенным для конструирования электрохимических устройств. Анионная проводимость этого соединения имеет уникальный характер и осуществляется вдоль полимерной цепи. В катионном проводнике островного строения $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ рассматривается возможность взаимосвязи реориентационных движений комплексных анионов и трансляционной диффузии ионов аммония (механизм «гребного колеса»).

В первой главе приведены также основные положения ЯМР твердого тела, используемые при анализе строения и диффузионных свойств неорганических соединений. Высокая чувствительность к влиянию примесей, дефектов кристаллической решетки, характеру химической связи, динамическому состоянию ионов позволяет рассматривать спектроскопию ЯМР в качестве важнейшего метода получения информации об исследуемом объекте. Применение ЯМР позволяет существенно дополнить картину, полученную другими методами: РСА, нейтронографии, ИК и импедансной спектроскопии.

Во второй главе описаны методики регистрации и обработки спектров ЯМР, данных импедансной спектроскопии и других методов, использованное

оборудование и условия эксперимента. Также приведено описание методик синтеза исследуемых соединений.

Третья глава посвящена изучению ионной подвижности в твердых растворах дифторида свинца с фторидами элементов I – IV групп.

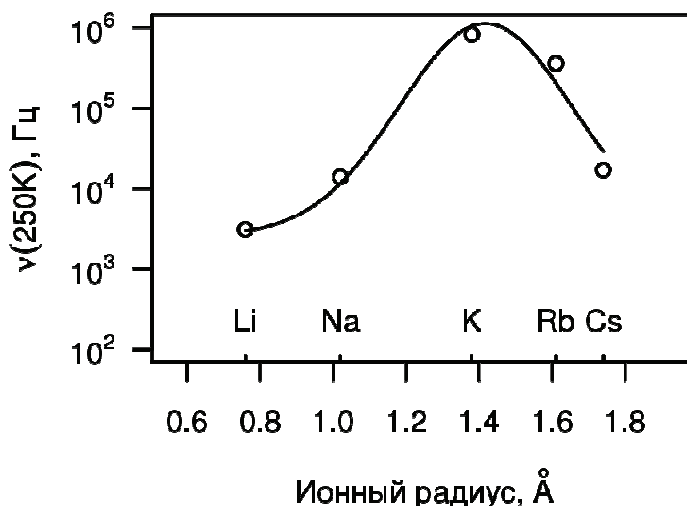


Рисунок 1 – Значения корреляционной частоты перекоков фтор-ионов в образцах состава $0,93\text{PbF}_2-0,07\text{MF}$ при температуре 250К, определенные из ширины линии ЯМР ^{19}F по теории БПП

Спектры ЯМР ^{19}F всех исследованных образцов дифторида свинца, допированного фторидами щелочных металлов, при 300 К характеризуются узкой линией вследствие диффузионной подвижности ионов фтора. Последняя обусловлена образованием при допировании вакансионных анионных дефектов и низкой энергией активации вакансионной подвижности в соединениях, имеющих структуру флюорита. Химический сдвиг (ХС) сигнала ЯМР ^{19}F (центр тяжести спектра) при допировании не меняется и составляет 127 м.д. относительно эталона C_6F_6 . В образцах с добавками 7 мол. % LiF и NaF наблюдается дополнительный сигнал от избытка нерастворенного фторида. Значения концентраций добавок, вошедших в состав твердых растворов, были определены из соотношения сигналов ЯМР ^{19}F и составили 0,5 и 1 мол. % для LiF и NaF соответственно. Хотя по литературным данным твердые растворы PbF_2 с фторидами рубидия и цезия характеризуются узкими областями гомогенности, полученные спектры ЯМР образцов с добавками 7 мол. % KF , RbF , CsF , так же как их дифрактограммы, не содержали дополнительных сигналов.

Из анализа спектров ЯМР ^{19}F , записанных при различных температурах (по соотношениям Бломбергера-Перселла-Паунда (БПП), Уо-Федина), по температурным зависимостям величин спин-решеточной релаксации (T_1) и ком-

Таблица 1 – Значения активационных параметров диффузионного движения фтора, определенные по данным ЯМР

Добавка	БПП		Уо-Федин	T ₁
	E _a , эВ	τ ₀ , с	E _a , эВ	E _a , эВ
LiF	0,13	9,00·10 ⁻⁷	0,53	0,12
NaF	0,30	1,80·10 ⁻⁹	0,38	0,16
KF	0,17	2,10·10 ⁻⁹	0,29	0,27
RbF	0,16	2,10·10 ⁻⁹	0,27	0,21
CsF	0,27	2,60·10 ⁻¹⁰	0,42	0,23

(таблица 1, рисунок 1), электропроводности твердых растворов с величиной ионного радиуса допанта.

Наибольшие значения электропроводности при 423 К (10⁻³ См/см) и частоты ионных движений при 250 К были получены для твердого раствора с добавкой KF. Минимум энергии активации, по согласованным данным ЯМР и электрофизических измерений, также соответствует добавке KF (рисунок 2).

Величины энергий активации ионной подвижности, определенные из ширины линии ЯМР по формулам Уо-Федина и Гутовского-Пейка (таблица 1, рисунок 2), имеют систематическое расхождение на постоянную величину порядка 0,1 эВ во всех составах, за исключением твердого раствора с добавкой фторида лития. Значения, определенные по формуле Уо-Федина, весьма близки к величинам, определенным из электрофизических измерений. Энергия активации диффузии, определенная по величинам спин-

плексного импеданса были определены активационные параметры диффузионного процесса. Анализ полученных данных привел к выводу о корреляции энергии активации и частоты ионных движений

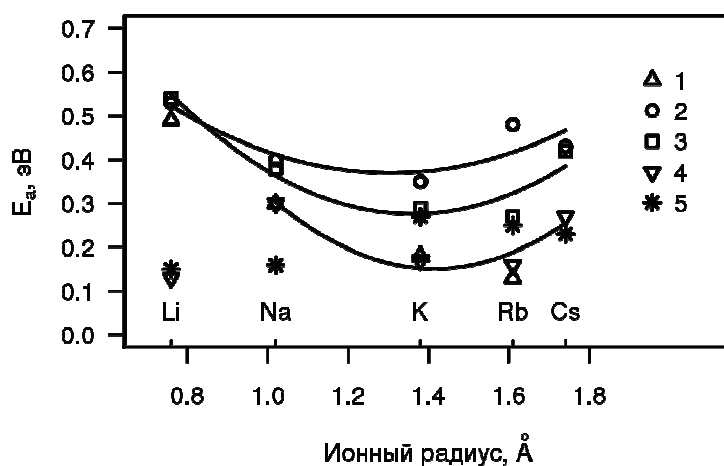


Рисунок 2 – Значения энергии активации ионной электропроводности (1 – литературные данные, 2 – наши данные) и фтор-ионной подвижности твердых растворов с добавками щелочных металлов, определенной нами по данным ЯМР ¹⁹F. 3 – значения, определенные по формуле Уо-Федина, 4 – по теории БПП, 5 – по измерениям спин-решеточной релаксации

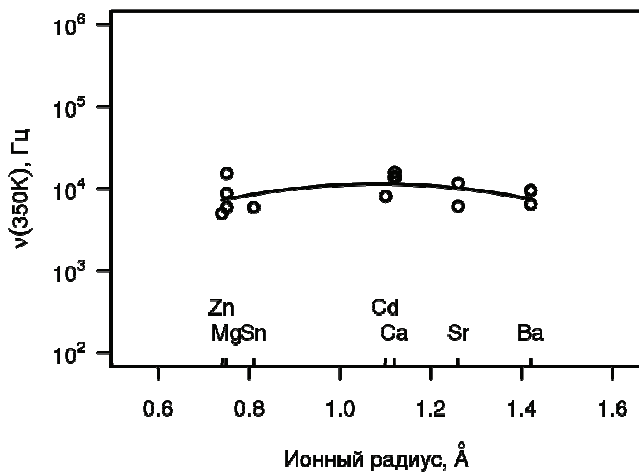


Рисунок 3 – Значения корреляционной частоты перескоков фтор-ионов в твердых растворах β - PbF_2 с добавками фторидов двухвалентных металлов при 350К, определенные из ширины линии ЯМР ^{19}F

перемещении мобильного иона. Этим, по-видимому, объясняется наблюдаемая взаимосвязь радиуса допанта и диффузионных свойств твердого раствора, известная также для некоторых оксидов и соединений структуры NASICON.

Диффузионные и электропроводные свойства твердых растворов на основе β - PbF_2 с добавками фторидов двухвалентных металлов зависят от состава добавки в меньшей степени, чем в случае добавок фторидов одновалентных металлов. Корреляционные частоты (рисунок 3) и активационные параметры ионных движений для всех изученных твердых растворов оказались близкими.

Изменения электропроводности в зависимости от ионного радиуса допанта (рисунок 4) аналогичны

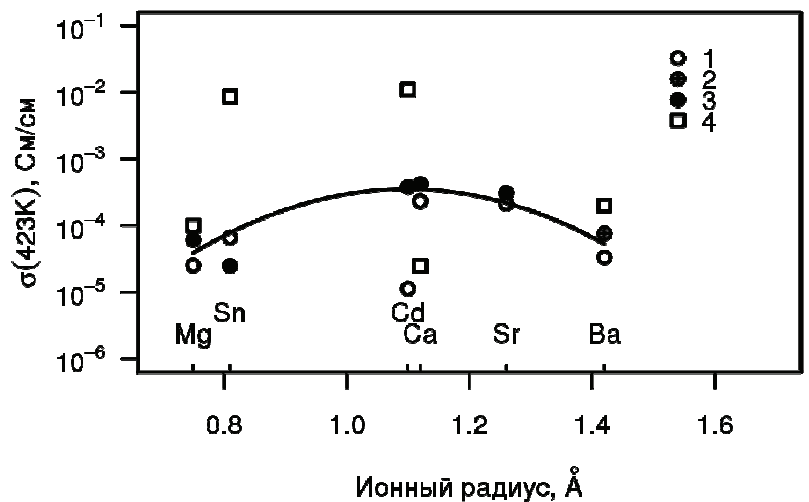


Рисунок 4 – Значения ионной электропроводности твердых растворов β - PbF_2 с добавками фторидов двухвалентных металлов при 423К. 1, 2 и 3 – данные наших измерений для добавок 0,05; 0,07 и 0,1 мол.% соответственно, 4 – литературные данные для различных концентраций добавок

наблюдавшимся для добавок фторидов щелочных металлов. Наибольшие значения электропроводности порядка 10^{-3} См/см при температуре 473К были достигнуты для добавок 0,1 мол. % фторидов Cd и Ca. Значения электропроводности, впервые определенные нами для твердых растворов с добавкой SrF₂, также достаточно высоки.

Энергия активации электропроводности составов с CaF₂ и SrF₂ уменьшена по сравнению с добавками фторидов Mg, Zn, Sn, Cd и Ba (рисунок 5). Можно связать изменения электропроводности твердых растворов с добавками

фторидов двухвалентных элементов с различной энергией образования френкелевской пары в зависимости от ионного радиуса легирующего элемента. Величина оптимального ионного радиуса металла в случае добавок фторидов двухвалентных металлов ($1,1\text{\AA}$) достаточно близка к значению ионного радиуса Pb²⁺.

Энергия активации диффузионных движений,

определенная по величине спин-решеточной релаксации (T_1), имеет низкие значения, за счет вклада в релаксацию локальных движений с высокой корреляционной частотой. Величины, вычисленные по уравнению Уо-Федина, напротив, превышают те, что были определены другими методами. Характер расхождения между величинами энергии активации ионной диффузии, определенными по формулам БПП и Уо-Федина, такой же, как и для ТР с щелочными металлами, однако для добавок MF₂ разница составляет около 0,2 эВ.

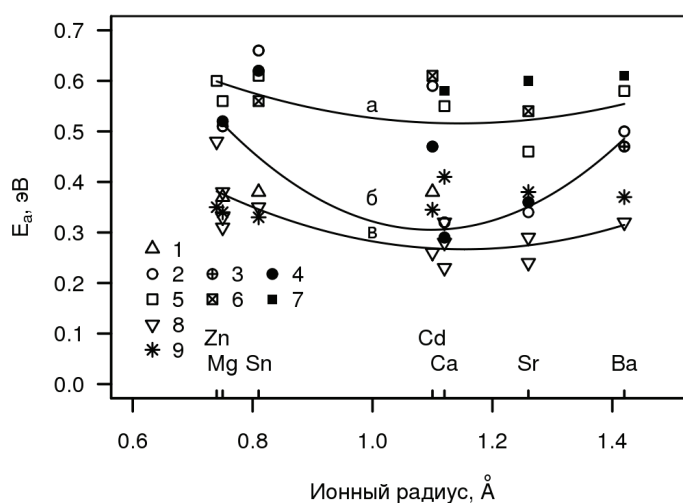


Рисунок 5 – Значения энергии активации ионной электропроводности (1 – литературные данные, 2 – 4 – наши данные) и фтор-ионной подвижности твердых растворов β -PbF₂ с добавками фторидов двухвалентных металлов, определенной нами по данным ЯМР ¹⁹F. 5 - 7 – значения, определенные по формуле Уо-Федина, 8 – по теории БПП, 9 – по измерениям спин-решеточной релаксации

Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов с добавками AlF_3 и GaF_3 при температуре 250 К могут быть разложены на 3 симметричные компоненты, по числу структурно и динамически неэквивалентных ионов фтора. На рисунке 6 приведено разложение только для ТР $0.9\text{PbF}_2 - 0.1\text{AlF}_3$ (кривые а, б, с). Отнесение наблюдаемых компонент спектра можно провести следующим образом. Комплексным октаэдрическим ионам MF_6^{3-} с прочной связью металл-фтор соответствует компонента “с” с химическим сдвигом 45 м.д. Симметричная форма сигнала свидетельствует о состоянии быстрых реориентаций комплексного иона при температуре 170-200 К.

Линия ЯМР с ХС, близким к сдвигу PbF_2 , состоит из двух компонент различной ширины и интегральной интенсивности (рисунок 6, кривые а и б). Широкая компонента (“а”) соответствует

ионам фтора немодифицированной решетки PbF_2 (позиции $8c$ пространственной группы $Fm\bar{3}m$). Узкая компонента (“б”) при низкой температуре имеет ХС, равный 134 и 141 м.д. для добавок AlF_3 и GaF_3 соответственно, и может быть отнесена к межузельным ионам фтора из промежуточной искаженной области (второй координационной сферы примесного атома). Поскольку данная компонента начинает наблюдаться в спектре уже при температурах 150-170К, можно заключить, что межузельные ионы характеризуются низкой ($\sim 0,25$ эВ) энергией активации локальных движений. Повышение температуры (рисунок 7) вна-

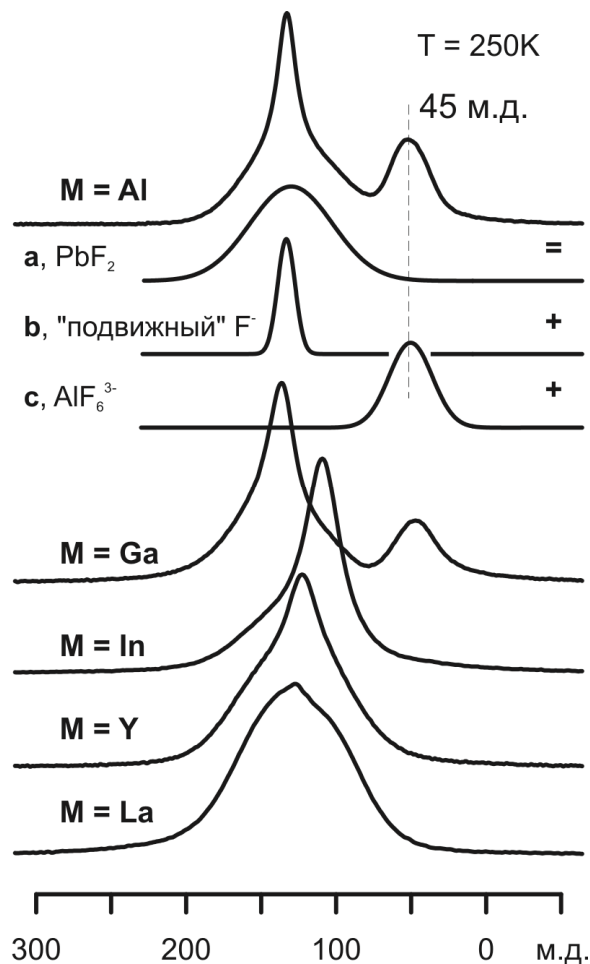


Рисунок 6 – Спектры ЯМР ^{19}F (282.404 МГц) твердых растворов $0.9\text{PbF}_2 - 0.1\text{MF}_3$ при температуре 250К

чале приводит к обмену межузельных ионов с фтором, находящимся в неискаженных позициях решетки PbF_2 (возрастает интенсивность компоненты “b” за счет “a”, компонента “b” смещается в направлении “a”), а затем в обмен вовлекаются ионы “c” из локального окружения примесного металла. Высокая прочность связи металл-фтор объясняет пониженные значения ионной электропроводности ТР с AlF_3 и GaF_3 .

В спектрах ЯМР ^{19}F образцов дифторида свинца с добавками фторидов In (рисунок 8) и Zr также можно выделить сигнал от ионов фтора, входящих в координационное окружение примесного металла. В случае добавки InF_3 при низкой температуре можно наблюдать спектральное плечо со сдвигом 23 м.д., соответствующее одной из компонент тензора химического экранирования фтора, входящего в координационный полиэдр индия. При температуре 200 – 220 К в спектрах ТР с добавками 10 мол. % InF_3 и ZrF_4 появляется узкий сигнал с максимумом при 109 и 150 м.д. соответственно. Значение ХС узкого сигнала, отличное от величины ХС сигнала для PbF_2 , свидетельствует о том, что начало ионных движений в описываемых ТР происходит в координационном окруже-

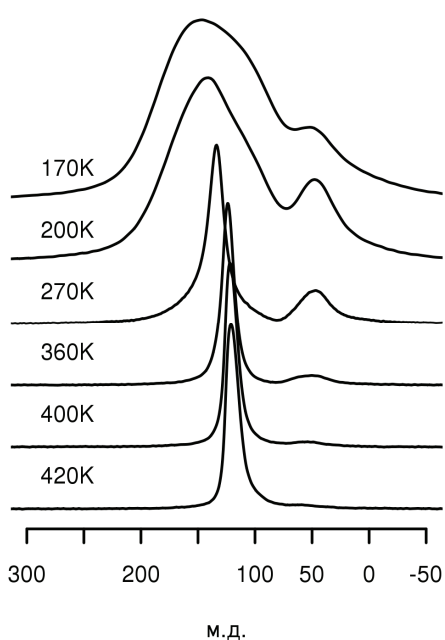


Рисунок 7 – Температурные трансформации спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $0,9\text{PbF}_2-0,1\text{GaF}_3$

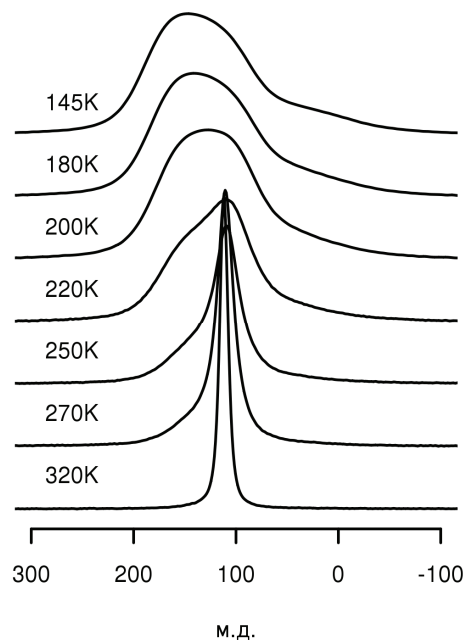


Рисунок 8 – Температурные трансформации спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $0,9\text{PbF}_2-0,1\text{InF}_3$

Таблица 2 – Значения активационных параметров диффузионного движения фтора в твердых растворах β - PbF_2 с добавками фторидов трехвалентных металлов, определенные по данным ЯМР

Добавка	Концентрация, мол. %	Уо-Федин	T ₁
		E _a , эВ	E _a , эВ
AlF ₃	0,10	0,36	
AlF ₃	0,05	0,40	0,24
GaF ₃	0,10	0,40	0,30
GaF ₃	0,05	0,46	
GaF ₃	0,02	0,62	
InF ₃	0,05	0,52	
InF ₃	0,10	0,42	0,22
YF ₃	0,05	0,54	0,21
YF ₃	0,10	0,50	
LaF ₃	0,05	0,58	0,31
LaF ₃	0,10	0,57	

^{19}F вследствие диффузии, становятся более высокими.

Из-за наличия нескольких структурно и динамически неэквивалентных позиций фтора в описываемых составах при анализе энергии активации ионных движений пришлось ограничиться расчетами по формуле Уо-Федина и по релаксационным данным (таблица 2).

Наиболее высокая корреляционная частота диффузионных движений ионов фтора в твердых растворах с добавками фторидов трехвалентных металлов и циркония характерна для составов, допированных металлами с малым ионным радиусом (рисунок 9). В соответствии с

нии примесного металла. Вид ионных движений может представлять собой ре-ориентации комплексного аниона или межлигандный обмен.

Аналогичные температурные трансформации наблюдаются в спектрах ЯМР ^{19}F дифторида свинца с добавками фторидов Y и La. ХС узкой компоненты в этом случае почти совпадает с ХС дифторида свинца и равен 123 и 130 м.д. для ТР с добавками YF₃ и LaF₃ соответственно, а температуры, при которых происходит сужение спектров ЯМР

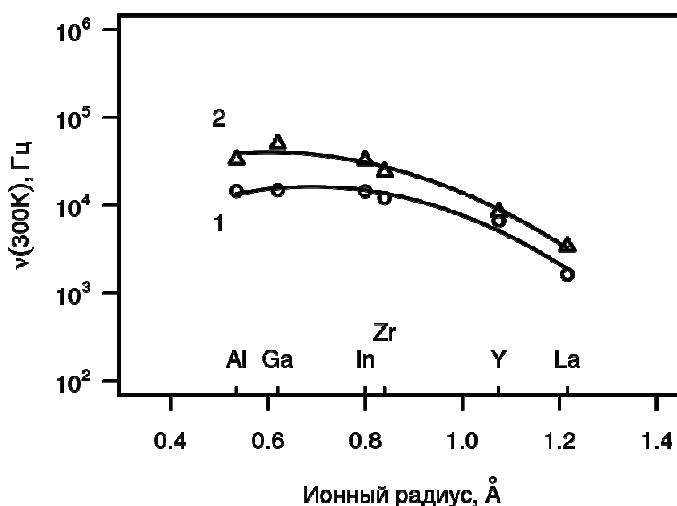


Рисунок 9 – Значения корреляционной частоты пере-скоков фтор-ионов в твердых растворах $0.95\text{PbF}_2-0.05\text{MF}_3$, $0.95\text{PbF}_2-0.05\text{ZrF}_4$ (1), $0.9\text{PbF}_2-0.1\text{MF}_3$ и $0.85\text{PbF}_2-0.15\text{ZrF}_4$ (2) при температуре 300К, определенные из ширины линии ЯМР ^{19}F по теории БПП

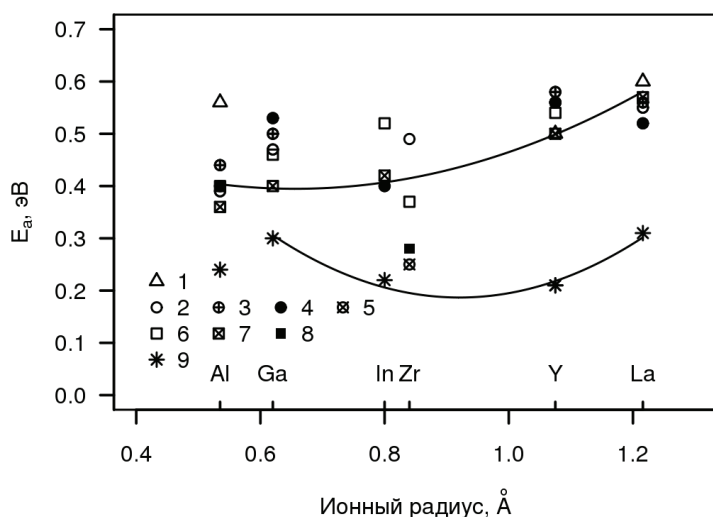


Рисунок 10 – Значения энергии активации ионных движений в твердых растворах с добавками фторидов трехвалентных металлов и циркония, определенные различными методами. 1 - 5 по данным импедансной спектроскопии (1 – литературные данные для различных концентраций добавки, 2, 3, 4, 5 соответствуют 5, 7, 10 и 15 мол.%). 6, 7, 8 – значения, определенные по уравнению Уо-Федина из данных ЯМР ^{19}F для твердых растворов с 5, 10 и 15 мол.% соответственно. 9 - результаты определения E_a по спинрешеточной релаксации

ти и частоты ионных движений в зависимости от состава твердого раствора отличаются от тех, которые наблюдались для добавок фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Отличие, вероятно, вызвано тем, что в окружении ионов с малыми радиусами имеется больший объем, доступный для локальных движений межузельных анионов.

Наиболее высокой электропроводностью обладают твердые растворы с добавками фторидов индия и циркония (рисунок 11). Электропроводность ТР состава $0.85\text{PbF}_2\text{-}0.15\text{ZrF}_4$

этим энергия активации, определенная из данных ЯМР и измерений электрического импеданса (рисунок 10), возрастает с увеличением ионного радиуса легирующего элемента. Значения энергии активации соответствуют межузельному механизму диффузии в PbF_2 .

Закономерности изменения энергии активации электропроводности

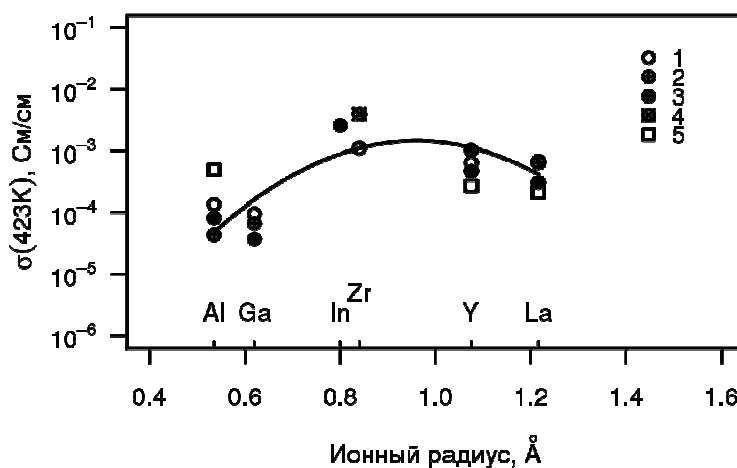


Рисунок 11 – Значения ионной электропроводности твердых растворов $\beta\text{-PbF}_2$ с добавками фторидов трехвалентных металлов и циркония при 423К. 1, 2, 3 и 4 – данные наших измерений для добавок 0,05; 0,07; 0,1 и 0,15 мол. % соответственно, 5 – литературные данные для различных концентраций добавки

при 530 К достигает значения $1,3 \cdot 10^{-2}$ См/см. Эта величина является более высокой, чем у дифторида свинца, допированного калием ($E_a = 0,17$ эВ), при этом твердый раствор не имеет тенденции к переходу в плохо проводящую орторомбическую модификацию, как это имеет место при использовании добавок KF, RbF и CsF.

Сравнивая данные, полученные при помощи ЯМР и импедансной спектроскопии, можно заключить, что при легировании фторида свинца ионами металлов возрастающего радиуса, увеличение энергии активации локальных движений компенсируется увеличением поляризуемости допанта и ослаблением его связи с фтором. Оптимальное соотношение указанных факторов достигается для добавок InF_3 и ZrF_4 , что приводит к высоким значениям электропроводности.

Величина электропроводности в большинстве случаев уменьшается с увеличением концентрации добавки от 5 до 10 мол. %, при этом относительное число ионов фтора, участвующих в локальных движениях, по данным ЯМР, напротив, возрастает.

В четвертой главе диссертации рассмотрены строение, диффузионные свойства и ионная электропроводность твердых растворов составов $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x < 2$ и $0 < x \leq 0,3$) и $(\text{NH}_4)_xA_{3-x}\text{ZrF}_7$ ($0 \leq x \leq 3$, $A = \text{Rb}, \text{Cs}$). Полученные результаты позволяют включить твердые растворы состава $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x < 2$) в общую группу фтороцирконатов, характеризующихся одинаковой трансформацией спектров ЯМР (^{19}F , ^1H), связанной с изменением вида ионных движений при вариациях температуры. Для соединений этой группы [M_2ZrF_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$), $\text{TlNH}_4\text{ZrF}_6$, $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($1,2 \leq x \leq 2,0$) и $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ с $x > 1,4$] заметная диффузионная подвижность в анионной и катионной подрешетках предшествует фазовым переходам, а в высокотемпературных β -модификациях практически все ионы фтора и аммония участвуют в диффузии выше 390 К. Кроме того, для β -фаз соединений M_2ZrF_6 , $\text{TlNH}_4\text{ZrF}_6$, $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ характерны высокая ионная (суперионная) проводимость и повышение сим-

метрии их кристаллической решетки по сравнению с исходными модификациями.

Усреднение диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер, происходящее вследствие интенсивной диффузии в кристаллической решетке соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ при высоких температурах, приводит к сужению линии ^{19}F . При этом в спектрах ЯМР ^{19}F соединений с высокой подвижностью (диффузией) ионов фтора, как правило, наблюдается узкая бесструктурная линия как, например, в случае β -фазы Rb_2ZrF_6 выше 700 К. Для гексафтороцирконатов рубидия–аммония с $x \geq 1,5$ и соединений приведенного выше ряда симметричная одиночная линия в спектре ЯМР ^{19}F в области фазового перехода ($\approx 395\text{--}415$ К) трансформируется в асимметричную линию, напоминающую «односкатную палатку» (вставка на рисунке 12). Причиной этой трансформации является переход ионов фтора к трансляционной диффузии. Связь фтора с цирконием имеет значительную ковалентную составляющую, проявляющуюся в анизотропии магнитного экранирования фтора. При диффузии вдоль фтороцирконатной цепи усреднения тензора магнитного экранирования фтора до скалярной величины не происходит, и форма спектра определяется новым усредненным тензором.

Наблюдаемая форма линии (вставка на рисунке 12) описывается аксиально-симметричным тензором магнитного экранирования ядер ^{19}F с параметрами $\sigma_{\perp} = 175$ м.д. и $\sigma_{\parallel} = 137$ м.д. Для соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x \leq 2$) величины σ_{\perp} и σ_{\parallel} в пределах

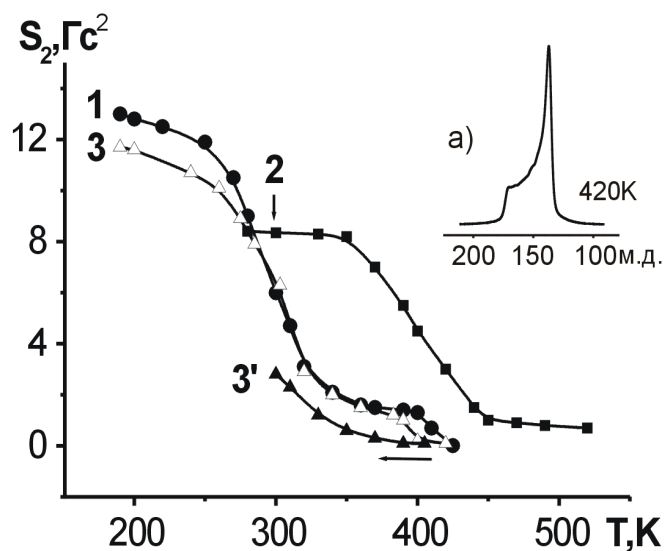


Рисунок 12 – Температурные зависимости второго момента (S_2) спектров ЯМР ^{19}F соединений $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (1), Rb_2ZrF_6 (2) и $\text{Rb}_{0.3}(\text{NH}_4)_{1.7}\text{ZrF}_6$ (3, 3'; 3' – при охлаждении). а – спектр ЯМР соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x \leq 2$) после фазового перехода

ошибки эксперимента остаются одинаковыми, что позволяет прийти к выводу об одинаковом строении и параметрах химической связи фтороцирконатной цепи. Это справедливо и для низкотемпературного состояния исследованных твердых растворов, что подтверждается данными ЯМР с вращением образца под магическим углом (ВМУ) ^{19}F . Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $(\text{NH}_4)_{1.7}\text{Rb}_{0.3}\text{ZrF}_6$ и $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Rb}_{0.5}\text{ZrF}_6$, полученные при 300 К, содержат два сигнала с ХС 129 и 151 м.д. Спектры ЯМР высокого разрешения для Rb_2ZrF_6 , $(\text{NH}_4)_{0.1}\text{Rb}_{1.9}\text{ZrF}_6$ и $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{Rb}_{1.7}\text{ZrF}_6$ оказались также идентичны. Они содержат единственный изотропный сигнал с ХС 158 м.д.

Образцы $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x \leq 2$) с различной степенью катионного замещения имеют различные значения второго момента линии ЯМР ^{19}F (рисунок 12, кривые 1 и 3) при низких температурах (200-270 К). Это вызвано разным коэффициентом диполь-дипольного взаимодействия Н-Ф и Rb-Ф. Относительное изменение второго момента в интервале 200-390 К и, следовательно, энергию активации ионных движений на данном этапе для образцов с различной величиной x можно считать одинаковыми. Учитывая то, что в соединениях с разупорядоченной катионной подрешеткой энергия активации вращения комплексных анионов, как правило, существенно меняется, можно уточнить представления о видах ионных движений в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Сужение линии и уменьшение второго момента спектров ЯМР ^{19}F (до $\approx 1,3 \text{ Гс}^2$) в области температур 200–290 К для образца $\text{Rb}_{0.3}(\text{NH}_4)_{1.7}\text{ZrF}_6$ обусловлено началом локального обмена ионов фтора в составе полимерной цепи. На этом этапе процесс может представлять собой конформационные переходы фтороцирконатных полиэдров в менее устойчивое состояние с коротким временем жизни, в котором связи через вершину преобразуются в связи через ребро. Трансляционная диффузия фтора на дальние расстояния при этом отсутствует. Выше 395 К симметричная линия ЯМР ^{19}F трансформируется в односкатную палатку, что связано с фазовым переходом и изменением характера движений во фторидной подрешетке: смена конформаций полиэдров приводит к диффузии ионов фтора. Из-за протяженности фтороцирконатных цепей, тензор экранирования ядра фтора при

диффузии не усредняется до скаляра, в чем проявляется уникальность характера анионной подвижности в этом классе соединений, осуществляющейся вдоль сетки ковалентных связей.

В интервале температур 400–430 К диффузия ионов фтора и аммония является основным видом движения в соединениях с $x \geq 1,5$. При охлаждении нагретого до 425–430 К образца наблюдается гистерезис параметров спектров ЯМР ^1H и ^{19}F (рисунок 12, кривые 3 и 3'), что свидетельствует о наличии фазового перехода, при котором образуются высокотемпературные β -модификации гексафтороцирконатов рубидия – аммония. Существование полиморфных превращений в этих соединениях в области температур 413–418 К подтверждено термогравиметрическими данными. Высокая ионная подвижность в прогретых гексафтороцирконатах рубидия – аммония с $x \geq 1,5$ сохраняется в течение достаточно длительного времени. Характерно, что в этих β -фазах переход к трансляционной диффузии ионов фтора и аммония (в области температур 300–420 К) происходит при более низких температурах, чем в исходных соединениях $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$.

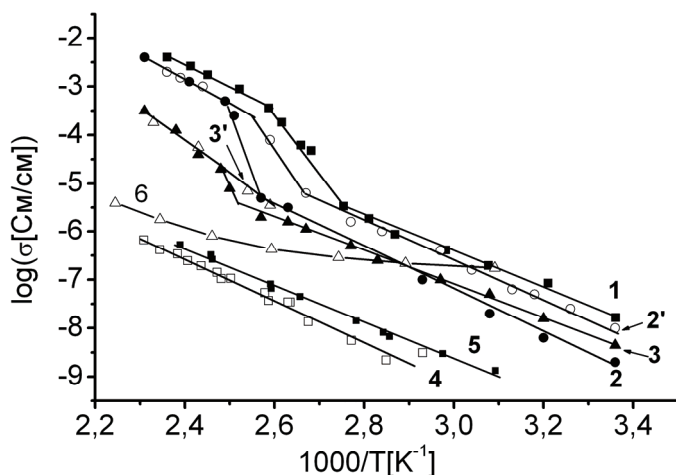


Рисунок 13 – Температурные зависимости величины ионной проводимости σ в соединениях $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ (1-3) при значениях $x = 2$ (1), 1,7 (2,2'), 1,5 (3,3'); $\text{Rb}_{3,3}(\text{NH}_4)_{1,7}\text{Zr}_3\text{F}_{17}$ (4), $\text{Rb}_{3,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (5) и Rb_2ZrF_6 по лит. данным (6); 1,2,3,4 – нагрев, 2',3' – охлаждение

Ионная проводимость этих твердых растворов в области температур 400 – 430 К ниже, чем у чистого $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (рисунок 13, кривая 1), но значительно выше, чем у Rb_2ZrF_6 при тех же условиях. Изменение структурного мотива с уменьшением значения x происходит в сторону усиления межйонных взаимодей-

ствий, в результате чего значительно уменьшается вероятность появления диф-

фузионных движений ионов аммония и фтора во фтороцирконатах с гетероатомной катионной подрешеткой в области температур 400 – 430 К.

Следствием этого является резкое понижение ионной проводимости. В частности, для соединения $\text{Rb}_{3,6}(\text{NH}_4)_{1,4}\text{Zr}_3\text{F}_{17} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ величина σ равна 7×10^{-7} См/см при 425 К, тогда как у $\text{Rb}_{0,3}(\text{NH}_4)_{1,7}\text{ZrF}_6$ при той же температуре проводимость почти на 4 порядка выше ($\sigma = 2,3 \times 10^{-3}$ См/см). В связи с этим применение соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($x < 1,5$) при создании композиций для получения материалов с высокими ионпроводящими свойствами маловероятно, хотя изучение структурных особенностей и характера ионных движений в таких системах представляет определенный интерес при поиске критериев и факторов, обеспечивающих высокую ионную проводимость в соединениях с гетероатомной катионной подрешеткой.

По данным ЯМР ^{19}F во фторидной подрешетке $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ с повышением температуры (150→425 К) происходит смена формы ионных движений: жесткая решетка ($T < 170$ К) → анизотропные реориентации (180 – 270 К) → изотропное вращение (рисунок 14). Температуры перехода комплексных анионов в составе твердых растворов к анизотропным реориентациям и перехода ионов аммония к диффузионному движению понижены по сравнению с исходным соединением (рисунки 14 и 15). Промежуточный этап, на котором реализуется вращение комплексного аниона вокруг одной из осей симметрии, занимает больший интервал температур, чем в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$.

Составы с небольшими значениями концентраций ионов рубидия (цезия) характеризуются нелинейным ходом температурной зависимости

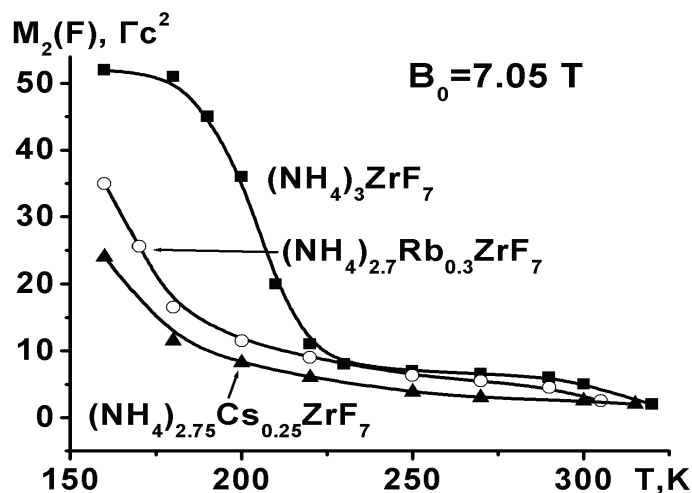


Рисунок 14 – Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F гексафтороцирконатов

электропроводности в аррениусовских координатах, несоответствием электро-

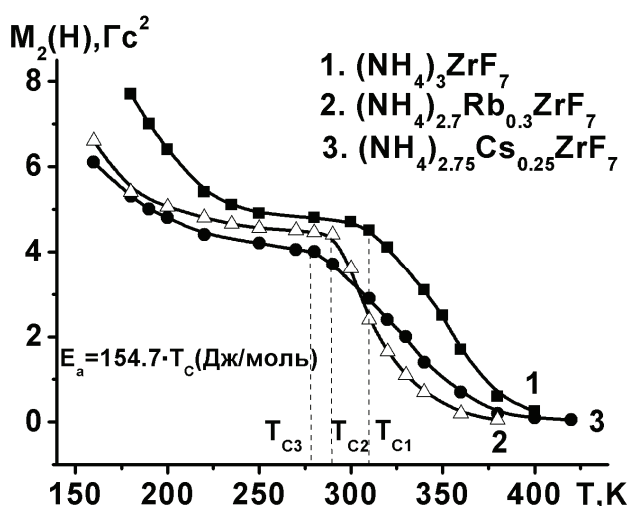


Рисунок 15 – Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР ^1H гексафтороцирконатов

проводности уравнению Аррениуса-Френкеля (рисунок 16, кривые 1 и 2). Спектры ЯМР ^{19}F и ^1H в описываемом интервале температур сужены вследствие диффузии и не дают информации о причинах увеличения электропроводности, отчетливые тепловые эффекты на кривых ДТА в интервале температур 300 – 420 К отсутствуют. По аналогии с эффектом кол-

лективного разупорядочения в анионной подрешетке $\beta\text{-PbF}_2$ при температуре 440 °С, увеличение электропроводности ТР $(\text{NH}_4)_{2.75}\text{Cs}_{0.25}\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_{2.83}\text{Rb}_{0.17}\text{ZrF}_7$ в интервалах температур 350-370 и 380-420 К соответственно можно объяснить наличием диффузного фазового перехода. Увеличение электропроводности в таком случае вызвано наличием коллективного взаимодействия катионов двух типов и изменением степени их взаимной упорядоченности при изменении температуры. Вследствие этих эффектов, электропроводность соединений $\text{Cs}_{0.25}(\text{NH}_4)_{2.75}\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_{2.83}\text{Rb}_{0.17}\text{ZrF}_7$ при высоких температурах (360 – 400 К) превосходит электропроводность $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Составы с более высокой концентрацией примесных ионов обладают меньшими значениями проводимости за счет уменьшения

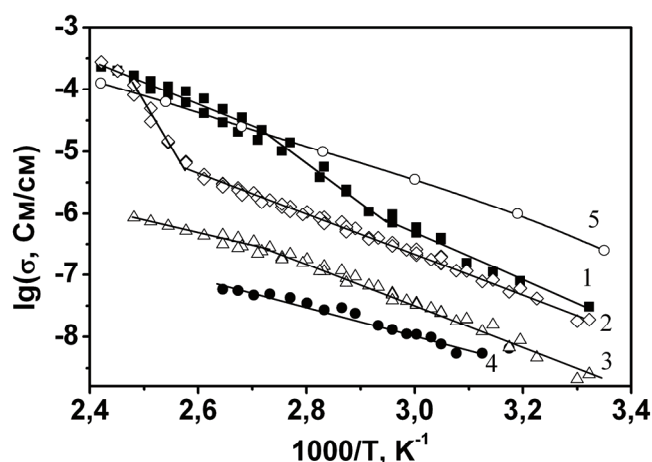


Рисунок 16 – Температурные зависимости ионной проводимости σ гексафтороцирконатов с гетероатомной катионной подрешеткой $(\text{NH}_4)_{2.75}\text{Cs}_{0.25}\text{ZrF}_7$ (1), $(\text{NH}_4)_{2.83}\text{Rb}_{0.17}\text{ZrF}_7$ (2), $(\text{NH}_4)_{1.95}\text{Rb}_{1.05}\text{ZrF}_7$ (3), $(\text{NH}_4)_{1.35}\text{Rb}_{1.65}\text{ZrF}_7$ (4), $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (5)

числа подвижных носителей (ионов аммония) и отсутствия описанного эффекта. Регулируя состав катионной подрешетки, можно получить набор соединений, на основе которых могут быть созданы электрохимические устройства с разной ионной проводимостью.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование ионных движений и ионной проводимости в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_{2-x}\text{MF}_n$ ($x = 0,05-0,1$; $n = 1-4$; $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Al, Ga, In, Y, La, Zr}$), а также в твердых растворах $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($0 < x \leq 0,3$ и $1,5 \leq x < 2,0$) и $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{3-x}\text{ZrF}_7$ ($x=0,17; 0,3; 1,05; 1,65$; $M=\text{Rb}$ и $x=0,25; 0,6$; $M=\text{Cs}$). Установлены факторы, определяющие характер ионных движений и ионной проводимости в исследованных твердых растворах и показано, что они обусловлены типом химической связи, валентностью, ионным радиусом и поляризуемостью катиона M.

2. Установлено, что твердые растворы $(1-x)\text{PbF}_{2-x}\text{MF}_n$ ($x = 0,05-0,1$; $M=\text{Ca, Sr, In}$) обладают высокой ионной подвижностью и проводимостью ($6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 473 K). Обнаружено существование твердых растворов $0,93\text{PbF}_2-0,07\text{RbF}$, $0,93\text{PbF}_2-0,07\text{CsF}$, $0,995\text{PbF}_2-0,005\text{LiF}$, обладающих более высокой ионной электропроводностью, чем $\beta\text{-PbF}_2$.

3. Установлен механизм анионной диффузии в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_{2-x}\text{MF}_n$ ($x = 0,05-0,1$; $M = \text{Al, Ga, In, Y, La, Zr}$), обусловленный реориентацией координационных полиэдров MF_n , локальной диффузией избыточных (межузельных) ионов фтора, диссоциацией комплексных ионов при повышенных температурах, поляризуемостью и ионным радиусом катиона M.

4. Установлено существование в системе $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6\text{-Rb}_2\text{ZrF}_6$ твердых растворов состава $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($0 < x \leq 0,3$ и $1,5 \leq x < 2$). Показано, что их электропроводность и температура перехода в суперионное состояние определяются составом катионной подрешетки и коррелируют с содержанием катионов NH_4^+ . Данные ЯМР ^{19}F широких линий и высокого разрешения указанных твердых растворов свидетельствуют о независимости величин химических сдвигов и частоты анионных движений от состава катионной подрешетки.

5. Показано, что наблюдаемое в спектрах ЯМР ^{19}F твердых растворов $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{2-x}\text{ZrF}_6$ ($1,5 \leq x \leq 2$) сужение линий в интервале 200-290 К обусловлено наличием локального межлигандного обмена во фтороцирконатных цепях кристаллической структуры исследованных твердых растворов. Механизм обмена обусловлен конформационными переходами фтороцирконатных полиэдров в цепи.

6. Установлено, что в твердых растворах $(\text{NH}_4)_x\text{M}_{3-x}\text{ZrF}_7$ ($x=0,17; 0,3; 1,05; 1,65$; $\text{M} = \text{Rb}$ и $x=0,25; 0,6$; $\text{M} = \text{Cs}$) переход ионов NH_4^+ и ZrF_7^{3-} к различным формам движений начинается при более низких температурах, чем в M_3ZrF_7 . С повышением содержания NH_4^+ в твердом растворе наблюдается фазовый переход в суперионную ориентационно-разупорядоченную фазу, обусловленный коллективным взаимодействием катионов. Найдено, что твердые растворы $(\text{NH}_4)_{2,75}\text{Cs}_{0,25}\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_{2,83}\text{Rb}_{0,17}\text{ZrF}_7$ имеют более высокое значение электропроводности ($\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 420 К), чем $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$ См/см).

Основные результаты работы изложены в следующих ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Михтеева Е.Ю., Гончарук В.К., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. *Синтез, ионная подвижность и суперионная проводимость в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_{2-x}\text{MF}_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Zr}$)* // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 11. С. 1388–1396.
2. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Синябрюхов С.Л., Тарарако Е.А., Гончарук В.К., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_{2-x}\text{MF}_n$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии* // Электрохимия. 2007. Т. 43, №6. С. 643-656.
3. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Гончарук В.К., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность и проводимость в $\beta\text{-PbF}_2$, легированном фторидами щелочноземельных элементов* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, №3. С. 352-361.
4. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Гончарук В.К., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность в $\beta\text{-PbF}_2$, допированном фторидами иттрия и лантана* // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, №5. С. 899-906.

5. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Гончарук В.К., Лукиянчук Г.Д. *Синтез и ЯМР исследование ионной подвижности в системах PbF_2-MF и PbF_2-MF_2* // Вестник ДВО РАН. 2009. №2. С. 117-124.
6. Kavun V.Ya., Alexeiko L.N., Slobodyuk A.B., Goncharuk V.K., Brovkina O.V., Kharchenko V.I., Cherednichenko A.I. *Ion mobility and ionic conductivity in PbF_2-MF , PbF_2-MeF_2 and PbF_2-ZrF_4 ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$; $Me=Mg, Ca, Sr, Ba$) systems from the data of NMR and impedance spectroscopy* // Pacific science review. 2009. Vol. 11, No 9. P. 37-45.
7. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Гончарук В.К., Котенков А.Ю., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность, фазовые переходы и суперионная проводимость в твердых растворах $(100-x)PbF_2.ZrF_4$ и кристаллах K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, $KSnZrF_7$ и $M(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ ($M = Li, Na$)* // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 573–582.
8. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность и строение фтороцирконатов $Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ ($x > 1.5$) по данным ЯМР, рентгеноструктурного анализа и импедансной спектроскопии* // Электрохимия. 2007. Т. 43, №5. С. 563-570.
9. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. *Синтез, строение, ионная подвижность, фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах рубидия – аммония* // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, №5. С. 778-791.
10. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И. *Ионная подвижность в гептафтороцирконатах со смешанной катионной подрешеткой по данным ЯМР ($^1H, ^{19}F$)* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, №8. С. 1253-1257.